

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-006739
(43)Date of publication of application : 12.01.2001

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

(21)Application number : 11-176474

(71)Applicant : UBE IND LTD

(22)Date of filing : 23.06.1999

(72)Inventor : KIUCHI MASAYUKI
YAMASHITA ATSUSHI
KAWABATA KENJI

(54) HIGH POLYMER ELECTROLYTE SUPPORT, AND BATTERY USING SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a high polymer support having a high ion conductivity and a superior mechanical strength, and a lithium polymer battery using the same.

SOLUTION: In this lithium polymer battery comprising a laminate of polyolefine porous film made porous by drawing, the porous film is formed of a group of undrawn tabular flat surfaces formed roughly at regular intervals roughly in parallel in a film thickness direction, and a group of thin fibers drawn and arranged to run roughly in parallel in the film drawn direction and roughly at regular intervals to be connected to between the tabular flat surfaces. Gaps between the thin fibers connected to between the tabular flat surfaces are roughly two-dimensionally extended to form fine pores of a roughly uniform shape to provide the high polymer electrolyte support having through holes extended straight in the film thickness direction.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-6739
(P2001-6739A)

(43) 公開日 平成13年1月12日 (2001.1.12)

(51) Int.Cl.⁷
H 0 1 M 10/40

識別記号

F I
H 0 1 M 10/40

ターコード* (参考)
B 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平11-176474

(22) 出願日 平成11年6月23日 (1999.6.23)

(71) 出願人 000000206

宇部興産株式会社
山口県宇部市西本町1丁目12番32号

(72) 発明者 木内 政行

山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部
興産株式会社宇部ケミカル工場内

(72) 発明者 山下 敦志

山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部
興産株式会社宇部ケミカル工場内

(72) 発明者 川端 健嗣

山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部
興産株式会社宇部ケミカル工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高分子電解質支持体及びそれを用いた電池

(57) 【要約】

【課題】 高いイオン導電性を有し且つ機械的強度に優れる高分子電解質支持体、及びそれを用いたリチウムポリマー電池を提供する。

【解決手段】 延伸法によって多孔化したポリオレフィン多孔質フィルムの積層体からなる高分子電解質支持体であって、該多孔質フィルムは、フィルム厚み方向に略並行に略所定間隔で形成される未延伸板状平面群と、該板状平面間を該フィルムの延伸方向に略並行に略所定間隔で走り、且つ板状平面間につながる延伸配向した細いフィブリル群とによって形成され、該板状平面間につながる細いフィブリル間の間隙が略二次元的に広がる略均一な形状の微細孔を形成することにより、フィルム厚み方向に直線的に延びる貫通孔を有する高分子電解質支持体、及びそれを用いたリチウムポリマー電池に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 延伸法によって多孔化したポリオレフィン多孔質フィルムの積層体からなる高分子電解質支持体であって、

該多孔質フィルムは、フィルム厚み方向に略並行に略所定間隔で形成される未延伸板状平面群と、該板状平面間を該フィルムの延伸方向に略並行に略所定間隔で走り、且つ板状平面間につながる延伸配向した細いフィブリル群とによって形成され、該板状平面間につながる細いフィブリル間の間隙が略二次元的に広がる略均一な形状の微細孔を形成することにより、フィルム厚み方向に直線的に延びる貫通孔を有することを特徴とする高分子電解質支持体。

【請求項2】 高分子電解質支持体がポリエチレンとポリプロピレンとが交互となるように積層された積層多孔質フィルムからなることを特徴とする請求項1記載の高分子電解質支持体。

【請求項3】 高分子電解質支持体の空孔率が40～80%、透気度30～500秒/100cc、機械方向の引張強度12kg/mm²以上、150℃で10分間熱処理した際のフィルム幅方向の熱収縮率が15%以下であることを特徴とする請求項1または2記載の高分子電解質支持体。

【請求項4】 高分子電解質支持体が表面層がポリエチレン、内層がポリプロピレンとなるように積層された積層多孔質フィルムからなることを特徴とする請求項1～3記載の高分子電解質支持体。

【請求項5】 表面層に配されたポリエチレンの極大孔径が0.2～5μm、空孔率50～90%であることを特徴とする請求項4記載の高分子電解質支持体。

【請求項6】 高分子電解質支持体の厚み方向に60℃の温度で35kg/cm²の圧力を付与した際の、膜厚の減少率が5%以下、透気度の増加率が10%以下であることを特徴とする請求項1～5記載の高分子電解質支持体。

【請求項7】 リチウム含有金属酸化物、硫化物又は塩化物からなる正極と、炭素材料からなる負極と、非水電解液を高分子材料で固定化した高分子電解質とを備えるリチウムポリマー電池であって、請求項1～6に記載の高分子電解質支持体を構成材料として含むリチウムポリマー電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、高分子電解質を充填することで高いイオン導電性を有するリチウム電池用高分子電解質フィルムを形成し得る有用な高分子電解質支持体、及びそれを用いたリチウムポリマー電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、リチウム二次電池の主な構成材料

としては負極、正極、非水電解液及びセパレータがあり、セパレータとしてはポリオレフィン多孔質フィルムが使用されている。また、負極としては例えば金属リチウム、リチウムと他の金属との合金、カーボンやグラファイト等のリチウムイオンを吸着する能力又はインターカレーションにより吸蔵する能力を有する炭素材料、リチウムイオンをドーピングした導電性高分子材料等が知られており、正極としては例えば(CFx)_nで示されるフッ化黒鉛、MnO₂、V₂O₅、CuO、Ag₂CrO₄、TiO₂、LiCoO₂、LiMn₂O₄等の金属酸化物や硫化物、塩化物が知られている。

【0003】 一方、非水電解液としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート、γ-ブチロラクトン、アセトニトリル、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン等の有機溶媒にLiPF₆、LiBF₄、LiClO₄、LiCF₃SO₃、LiN(SO₂CF₃)₂、LiN(SO₂C₂F₅)₂等の電解質を溶解したものが知られているが、近年、安全性の観点から該非水電解液をポリエチレンオキサイド、ポリフッ化ビニリデン、ポリアクリロニトリル及びこれらの共重合体等の高分子材料で固定化した高分子電解質が実用されるに至っている。

【0004】 高分子電解質は、非水電解液を高分子材料で固定化することによって、該非水電解液のしみ出し防止、難燃化に効果を有するが、力学強度が小さいために電池組立時或いは電池使用時に短絡が発生するという問題があった。力学強度改良のためには例えば特開平10-284125のように高分子電解質を電解質支持体に充填する手法が提案されており、高分子電解質支持体としてはポリオレフィン等を素材とした不織布或いは多孔質フィルムが使用されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 高分子電解質を電解質支持体に充填した電解質フィルムを構成材料として用いるリチウム電池では、容量特性の確保に必要なイオン導電性を得ることを目的として、空孔率が高く且つ孔径の大きい高分子電解質支持体を用いる必要がある。一方、該高分子電解質支持体の空孔率及び孔径の大きくすることは電解質フィルムの力学強度の低下を引き起す要因となるため、高分子電解質支持体を用いて電解質フィルムの力学強度を改良するという所期の目的を損うことが懸念されている。さらに、空孔率が高く且つ孔径の大きい高分子電解質支持体は、電池の使用温度範囲における面圧の付与によって、厚み減少及び透気度の増加が生じることが危惧される。特に、湿式法によって製造された高分子電解質支持体では製造工程において大きな面倍率で延伸されることに起因して、面圧の付与による厚み減少及び透気度の増加が容易に生じることが類推されることから、さらに優れた高分子電解質支持体の開発が望まれ

ている。

【0006】従来、リチウム二次電池の組立工程においては、正極シート、負極シート及びセパレータを重ね合わせた電池素子を金属製の巻回ピンを用いて渦巻状に巻回し、該巻回物を電池容器内に収納した後、非水電解液を注入することで電池が製造されていた。ところが、高分子電解質フィルムを構成材料として用いるリチウムポリマー電池では、薄型化及び折曲げ可能な柔軟な電池形状の付与を特長とするため、正極シート、負極シート及び電解質フィルムを重ね合わせた電池素子を巻回して小さな体積に納めるのではなく、むしろ薄板形状に重ね合わせる

こととなる。
【0007】正極シート、負極シート及び電解質フィルムを薄板形状に重ね合わせた構成のリチウムポリマー電池では、電池異常時の発熱によって電解質フィルムに大きな面積変化が生じないことが好ましい。電解質フィルムが熱収縮によって面積減少すると、正極シートと負極シートが接触して短絡することが危惧される。このような電解質フィルムの熱収縮による短絡は、電池素子が薄板形状に重ね合わせられたリチウムポリマー電池では特に起

りやすいため、高分子電解質支持体の熱収縮率は可能な限り小さくする必要がある。
【0008】さらに、リチウムポリマー電池では、高分子電解質を電解質支持体に充填する工程を如何に円滑にすすめるかが課題となる。従来の非水電解液電池の製造工程において非水電解液をセパレータ中に注入するのに比較して、高分子電解質を電解質支持体に充填することが困難であることは容易に類推できる。高分子電解質の充填を容易にするためには、電解質支持体の表面張力が小さく且つ電解質支持体表面の空孔率および孔構造が大

きいことが望ましい。
【0009】本発明の目的は、高分子電解質を充填して電解質フィルムを形成した際に高いイオン導電性を有し且つ機械的強度に優れる高分子電解質支持体を提供することにある。また、本発明の目的は、前記高分子電解質の充填が容易で且つ熱収縮の小さい使用時の安全性に優れた高分子電解質支持体及びそれを用いたリチウムポリマー電池を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意研究の結果、フィルム厚み方向に直線的に延びる孔構造を有する、換言すれば電池内に組込んだ際にリチウムイオンの電極間移動行程の短い多孔質フィルムを積層することで、高分子電解質を充填して電解質フィルムを形成した際に高いイオン導電性を有し、且つ機械的強度に優れる高分子電解質支持体が得られることを見出した。すなわち、本発明は、延伸法によって多孔化したポリオレフィン多孔質フィルムの積層体からなる高分子電解質支持体であって、該多孔質フィルムは、フィルム厚み方向に略

板状平面間を該フィルムの延伸方向に略並行に略所定間隔で走り、且つ板状平面間につながる延伸配向した細いフィブリル群とによって形成され、該板状平面間につながる細いフィブリル間の間隙が略二次元的に広がる略均一な形状の微細孔を形成することにより、フィルム厚み方向に直線的に延びる貫通孔を有することを特徴とする高分子電解質支持体に関する。また、本発明は、リチウム含有金属酸化物、硫化物又は塩化物からなる正極と、炭素材料からなる負極と、非水電解液を高分子材料で固定化した高分子電解質とを備えるリチウムポリマー電池であって、前記高分子電解質支持体を構成材料として含むリチウムポリマー電池に関する。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明の高分子電解質支持体を構成するポリエチレンとしては高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、直鎖低密度ポリエチレン等のいずれであっても良いが、高密度ポリエチレンを用いた場合に延伸法による多孔化が好適に行われるので好ましい。ポリエチレンの数平均分子量は1万以上、より好ましくは2

万以上である。ポリエチレンの分子量が小さいと、高分子電解質支持体の機械的強度が低下するので好ましくない。
【0012】本発明の高分子電解質支持体に用いられるポリプロピレンとしては、ベンタッド分率が94%以上であって、数平均分子量が5万以上、より好ましくは7

万以上のものが機械的強度が高く好ましい。さらに、ポリプロピレンの融点は155℃以上、さらに好ましくは160℃以上が熱収縮率を小さく押さえることができるので好適である。
【0013】ポリプロピレンのベンタッド分率は、高分子分析ハンドブック（日本分析化学会編集）の記載に基づいて帰属した¹³C-NMRスペクトルから、ピーク高さ法によって算出した。¹³C-NMRの測定は、日本電子製 EX-400型 FT-NMRを使用して、o-ジクロロベンゼン中、測定温度130℃、積算回数8000回の条件で行った。ベンタッド分率はポリプロピレンの立体規則性の指標であり、この値が100%に近づくに伴って、ポリプロピレンの剛性及び融点が高くなる。

【0014】本発明において、ポリエチレン及びポリプロピレンの数平均分子量は、WATERS社製150C型ゲル浸透クロマトグラフを用いて、標準ポリスチレン換算によって求めた。カラムにはShodex HT-806M2本を使用し、0.3wt/vol%に調製したオルトジクロロベンゼン中、135℃で測定を行った。また、ポリプロピレンの融点は、パーキンエルマー社製DSC-7を用いて測定した。試料は熱履歴を取除くために230℃で10分間保持して完全融解した後、10℃/minで室温まで冷却し、測定は昇温速度10℃/minにて融解曲線の極大値を融点とした。

【0015】さらに、高分子電解質支持体には、高分子電解質を充填して電解質フィルムとした際の性能を損わない範囲においては、可塑剤、滑剤、難燃剤、着色剤、或いはガラス繊維、ケイ素系繊維等の補強材が適宜含まれても良い。前記添加剤を高分子電解質支持体に配合する方法については特に制限はないが、通常の混練機を用いた混練により配合することができる。例えば、一軸押出機、二軸押出機、ミキシングロール等を用いて溶融混練し、ペレットを得ることができる。また、ヘンシェルミキザ、タングラム等を用いてドライブレンドによって配合しても良い。

【0016】本発明の高分子電解質支持体の層構成には積層体であれば層数、材料等特に制限はなく、ポリプロピレン複層、ポリエチレン複層、ポリプロピレンを表層にポリエチレンを中間層に配した三層、ポリエチレンを表層にポリプロピレンを中間層に配した三層等の構成の何れであっても良いが、好適には、ポリエチレンを表層にポリプロピレンを中間層に配した三層構成である。表層に配されたポリエチレン多孔質層は、高分子電解質の充填を容易にすることを目的として大きな空孔率及び孔径と適当な表面張力を有する。また、中間層に配されたポリプロピレンは、電池異常時の発熱に伴って電解質フィルムが大きく熱収縮することを防止する役割を担う。

【0017】本発明の高分子電解質支持体の具体的な製造方法としては、例えば、ポリエチレンとポリプロピレンを溶融共押し出した後延伸多孔化して積層多孔質フィルムを得る方法、ポリエチレンフィルムとポリプロピレンフィルムをそれぞれ別々に溶融押し出し積層した後延伸多孔化して積層多孔質フィルムを得る方法等がある。また、延伸多孔化工程において、フィルムの幅方向の長さが大きく減少して透気度、空孔率及び極大孔径等の多孔質フィルムの性能が損われる場合には、先に本発明者等が出願した特願平10-99633号明細書に記載の方法のように、フィルムの幅方向の両端をチャック、ピンチロール等で固定しつつ延伸する方法、フィルムを縦一軸に延伸した後一軸延伸時に生じた幅方向のフィルム長さ減少を横延伸によって復元する方法等の手法によって改良することができる。いずれの方法でも本発明の高分子電解質支持体を製造することができる。

【0018】溶融押し出し方法はTダイによる溶融押し出し成型法、インフレーション法等により行われる。例えばフィルムをTダイにより溶融成形する場合、一般に樹脂の溶融温度より20～60℃高い温度で、ドラフト比5～500、好ましくは50～300のドラフト比で行われ、また引取り速度は特に限定されないが通常10～50m/分で成形される。溶融押し出しされたフィルムは結晶性及びその配向性を高めるために熱処理される。熱処理温度は、ポリエチレンフィルムについては100～130℃、好ましくは110～125℃、ポリプロピレンフィルムについては110～160℃、好まし

くは120～150℃である。熱処理温度が低いと十分に多孔化されず、また高すぎるとフィルムの溶融が生じるため適当でない。熱処理時間は特に制限はないが、3秒～180秒の範囲で行われる。

【0019】熱処理されたポリエチレンフィルムは、その複屈折が $25 \times 10^{-3} \sim 48 \times 10^{-3}$ 、好ましくは $30 \times 10^{-3} \sim 45 \times 10^{-3}$ で、50%伸長時の弾性回復率が40～80%、好ましくは、50～75%の範囲にあるのが好適である。また、熱処理されたポリプロピレンフィルムは、その複屈折が $10 \times 10^{-3} \sim 25 \times 10^{-3}$ 、好ましくは $12 \times 10^{-3} \sim 23 \times 10^{-3}$ で、100%伸長時の弾性回復率が70～94%、好ましくは、75～93%の範囲にあるのが好適である。複屈折及び弾性回復率がこれらの範囲を外れると、多孔化の程度が十分でなくなり、延伸後の多孔質フィルム、すなわち高分子電解質支持体の孔径や孔径分布、空孔率、層間剥離強度、機械的強度等に影響し品質にバラツキが生じやすくなるので上記範囲が適当である。

【0020】本発明において、複屈折は偏光顕微鏡を使用し、直交ニコル下でベレックコンベンサーを用いて測定された値である。また、弾性回復率は、次の式

(1)及び(2)による。式(1)はポリエチレンフィルムの場合、式(2)はポリプロピレンフィルムの場合である。尚、ポリエチレンフィルムは、25℃、65%相対湿度において試料幅15mm、長さ2インチで引張試験機にセットし2インチ/minの速度で50%まで伸長した後、1分間伸長状態で保持しその後同速度で弛緩させたものを測定し、ポリプロピレンフィルムは、25℃、65%相対湿度において試料幅10mm、長さ50mmで引張試験機にセットし50mm/minの速度で100%まで伸長した後、直ちに同速度で弛緩させたものを測定した。

【0021】式(1)

弾性回復率(%) = $\left((50\% \text{伸長時の長さ} - 50\% \text{伸長後荷重0となった時の長さ}) / (\text{伸長時の長さ} - \text{伸長前の長さ}) \right) \times 100$

【0022】式(2)

弾性回復率(%) = $\left((100\% \text{伸長時の長さ} - 100\% \text{伸長後荷重0となった時の長さ}) / \text{伸長前の長さ} \right) \times 100$

【0023】熱処理されたポリエチレンフィルム及びポリプロピレンフィルムは、熱圧着によって積層される。本発明の高分子電解質支持体の層構成は、好適には、ポリエチレンを表層に、ポリプロピレンを中間層に配した三層構成である。積層は、三枚のフィルムが3組の原反ロールスタンドから巻き出され、加熱されたロール間でニップされ圧着されて積層される。この時、各フィルムの複屈折及び弾性回復率が実質的に低下しないように熱圧着が行われる必要がある。

【0024】加熱されたロールの温度、すなわち熱圧着

温度は、110～130℃、好ましくは115～125℃である。温度が低すぎるとフィルム間の接着性が弱く、その後の延伸工程で剥がれが生じ、また逆に高すぎるとポリエチレンの溶融によってフィルムの複屈折及び弾性回復率が低下して多孔化が困難となるため上記範囲が適当である。熱圧着のニップ圧は1～3 kg/cm²、巻出し速度は0.5～8 m/minで行われる。また、熱圧着されたフィルム間の剥離強度は、3～60 g/15 mmの範囲が好適である。

【0025】熱処理及び積層されたフィルムは延伸によって多孔化される。延伸は低温延伸、次いで高温延伸の順序で行われ、普通には延伸ロールの周速差で延伸される。低温延伸の温度は-20～50℃、特に好ましくは20～35℃である。延伸温度が低いと作業中にフィルムの破断が生じやすく、逆に高すぎると多孔化が不十分となるので適当でない。低温延伸の倍率は5～200%、好ましくは10～100%の範囲である。延伸倍率が低すぎると、空孔率が低いものしか得られず、また高すぎると所定の空孔率及び孔径のものが得られなくなるので上記範囲が適当である。本発明において低温延伸倍率(E₁)は次の式(3)に従う。式(3)のL₁は低温延伸後のフィルム寸法を意味し、L₀は低温延伸前のフィルム寸法を意味する。

【0026】

$$\text{式(3)} \quad E_1 = [(L_1 - L_0) / L_0] \times 100$$

【0027】低温延伸したフィルムは、次いで高温延伸される。高温延伸は加熱空気循環オープン中で70～130℃、特に好ましくは100～125℃の温度範囲で行われる。延伸温度が上記範囲を外れると多孔化が不十分となるので適当でない。また、高温延伸は低温延伸の温度より40～100℃高い温度で行うのが好適である。高温延伸の倍率は100～400%の範囲である。延伸倍率が低すぎると、多孔化が不十分となり、また高すぎると所定の透気度、空孔率及び孔径のものが得られなくなるので上記範囲が適当である。本発明において高温延伸倍率(E₂)は次の式(4)に従う。式(4)のL₂は高温延伸後のフィルム寸法を意味し、L₁は低温延伸後のフィルム寸法を意味する。

【0028】

$$\text{式(4)} \quad E_2 = [(L_2 - L_1) / L_1] \times 100$$

【0029】本発明の積層多孔質フィルムの延伸多孔化工程において、フィルムの幅方向の長さが大きく減少して透気度、空孔率及び極大孔径等の多孔質フィルムの性能が損われる場合には、フィルムの幅方向の両端をチャック、ピンチロール等で固定しつつ延伸する方法、フィルムを延伸多孔化した後に延伸時に生じた幅方向のフィルム長さ減少を横延伸によって復元する方法等の手法によって改良を行うことができる。例えば、フィルムの幅方向の長さ減少を復元するためには、低温及び高温延伸をした後に高温で横延伸を行う。

【0030】高温横延伸には、加熱空気循環オープン中でフィルムの幅方向の両端チャックで固定してテンター方式に幅方向に延伸する方法、スパイラルロールを用いてリード角に従った延伸を行う方法等がある。高温横延伸の温度は、70～130℃、特に好ましくは100～125℃である。この範囲をはずれると、高温横延伸しても透気度、空孔率及び極大孔径が改良されないので適当でない。

【0031】通常、低温延伸及び高温延伸によって、フィルムの幅方向の長さは延伸前のそれに対して80～90%程度に減少する。高温横延伸の延伸倍率はこの幅方向の長さの減少を適切に復元する範囲で行うのが好ましい。高温横延伸の延伸倍率は、5～40%、より好ましくは10～30%である。延伸倍率が低すぎると、低温及び高温延伸時に生じた幅方向のフィルム長さ減少を復元するに至らず、また高すぎるとフィルムの厚みのバラツキが大きくなり、しかも場合によっては多孔質フィルムの破膜が生じるので、上記範囲が好適である。本発明において高温横延伸倍率(E₃)は次の式(5)に従う。式(5)のL₄は高温横延伸後のフィルムの幅方向の長さを意味し、L₃は低温延伸及び高温延伸後のフィルムの幅方向の長さを意味する。

【0032】

$$\text{式(5)} \quad E_3 = [(L_4 - L_3) / L_3] \times 100$$

【0033】本発明において、低温延伸、高温延伸及び高温横延伸をした後、多孔質フィルムの熱固定を行う。熱固定は、延伸時に作用した応力残留によるフィルムの延伸方向への収縮を防ぐために予め延伸後のフィルム長さが10～50%減少する程度熱収縮させる方法や、延伸方向の寸法が変化しないように規制して加熱する方法等で行われる。この熱固定によって寸法安定性の良い所期の課題を満たす高分子電解質支持体とすることができ

る。【0034】このようにして製造される高分子電解質支持体の厚み方向に60℃の温度で35 kg/cm²の圧力を付与した際の膜厚の減少率は5%以下、透気度の増加率は10%以下である。高分子電解質支持体が電池の使用温度範囲である60℃における面圧の付与によって容易に厚み減少すると、高分子電解質を排出してしまうという不具合が生じる。また、同様に透気度の増加は電池の容量特性の低下の要因となるため好ましくない。また、高分子電解質支持体の機械方向の引張強度は12 kg/mm²以上が好ましい。また、150℃で10分間熱処理した際のフィルム幅方向の熱収縮率は15%以下、特に10%以下が好ましい。機械方向の引張強度が過度に小さいと、電池製造時に高分子電解質支持体に変形することが危惧される。また、熱処理によって高分子電解質支持体が、フィルムの幅方向に前記範囲よりも大きく熱収縮すると、電池の異常時に高分子電解質支持体の幅方向の寸法が小さくなり、幅方向端部の電極が露出

して短絡を引き起こすことが懸念されるため適当でない。

【0035】高分子電解質支持体の空孔率は40～80%、特に35～70%が好ましい。また、透気度は30～500秒/100cc、特に70秒/100cc～400秒/100ccが好ましい。空孔率が小さすぎると電池の容量特性が低下し、大きすぎると機械的強度が低下する。また、透気度が高すぎると高分子電解質を充填して電解質フィルムとしたときの機能が十分でなく、また低すぎると機械的強度が低下するので上記範囲が適当である。

【0036】高分子電解質支持体の表層に配されたポリエチレンからなる多孔質層の極大孔径は0.2～5μm、空孔率は50～90%である。極大孔径、空孔率が*

測定条件 : 温度 23℃、湿度 50%

測定装置 画像処理式接触角計 CA-X型
協和界面化学(株)製

【0038】本発明の高分子電解質支持体では、フィルム厚み方向に直線的に延びる孔構造を有する、換言すれば電池内に組込んだ際にリチウムイオンの電極間移動行程の短い多孔質フィルムを積層することで、高分子電解質を充填して電解質フィルムを形成した際に高いイオン導電性を有し、且つ機械的強度に優れる高分子電解質支持体が得られる。高分子電解質支持体の厚みは機械的強度、性能、薄型化等の面から5～100μm、特に好ましくは10～40μmに調製される。

【0039】また、本発明の高分子電解質支持体は、高分子電解質を容易に充填し得る表面構造と小さい熱収縮率を有することで、簡便な製造工程で且つ安全性に優れるリチウムポリマー電池を製造することができる。本発明のリチウムポリマー電池は、前記高分子電解質支持体を使用して通常の方法により、円筒型、角型、コイン型、薄板型等の形状に作製される。リチウムポリマー電池を構成する高分子電解質支持体以外の構成部材については特に限定されないが、以下のような構成部材が使用される。

【0040】例えば、正極材料(正極活物質)としては、リチウム含有金属酸化物、硫化物又は塩化物のようなリチウム含有金属化合物が使用される。リチウム含有金属酸化物としては、例えばコバルト、マンガン、ニッケル、クロム、鉄およびバナジウムからなる群より選ばれる少なくとも1種類以上の金属とリチウムとのリチウム複合酸化物が使用される。このようなリチウム複合酸化物としては、例えば、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 などが挙げられる。

【0041】正極は、前記の正極材料をアセチレンブラック、カーボンブラックなどの導電剤およびポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)などの結着剤と混練して正極合剤とした後、この正極材料を集電体としてのアルミニウム箔やステンレス製のラス板に塗布して、乾燥、加圧成型後、5

*上記範囲にないと、高分子電解質を充填するのに長時間を要するばかりでなく、充填が均一に行われなくなることが危惧され適当でない。

【0037】本発明の高分子電解質支持体は、以下の測定装置を用いて評価した接触角が55度以下、より好ましくは50度以下である。接触角の評価は、ジメトキシエタン/プロピレンカーボネートの1:1(vol/vol)混合液に過塩素酸リチウムを溶解して1M/Lに調製した非水電解液を、高分子電解質支持体上に滴下したもののついて液滴形成直後の接触角を測定した。接触角が小さいほど、高分子電解質支持体の非水電解液に対する濡れ性及び浸透性が優れ、高分子電解質の充填が容易となる。

0℃～250℃程度の温度で2時間程度真空中で加熱処理することにより作製される。

【0042】負極(負極活物質)としては、リチウム金属やリチウム合金、および、リチウムを吸蔵・放出可能なカーボン又はグラファイトを含む炭素材料、例えばコークス、天然黒鉛や人造黒鉛などの炭素材料、複合スズ酸化物が使用される。特に、格子面(002)の間隔(d_{002})が0.335～0.340nmである黒鉛型結晶構造を有する炭素材料を使用することが好ましい。なお、粉末状の炭素材料はエチレンプロピレンジエンターポリマー(EPDM)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)などの結着剤と混練して負極合剤として使用される。

【0043】高分子電解質としては、非水電解液をポリエチレンオキサイド、ポリフッ化ビニリデン、ポリアクリロニトリル及びこれらの共重合体等の高分子材料で固定化したものが使用されている。非水電解液としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート、γ-ブチロラクトン、アセトニトリル、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン等の有機溶媒に電解質を溶解したものが使用されている。電解質としては、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ などが挙げられる。これらの電解質は、1種類で使用してもよく、2種類以上組み合わせ使用してもよい。これら電解質は、前記の非水溶媒に通常0.1～3M、好ましくは0.5～1.5Mの濃度で溶解されて使用される。

【0044】上記構成部材を使用するリチウムポリマー電池の製造については特に限定されないが、例えばコイン型電池は以下のような方法により製造できる。 LiCoO_2 (正極活物質)を80重量%、アセチレンブラッ

ク(導電剤)を10重量%、ポリフッ化ビニリデン(結着剤)を10重量%の割合で混合し、これに1-メチル-2-ピロリドン溶剤を加えて混合したものをアルミニウム箔上に塗布し、乾燥、加圧成型、加熱処理して正極を調製する。天然黒鉛(負極活物質)を90重量%、ポリフッ化ビニリデン(結着剤)を10重量%の割合で混合し、これに1-メチル-2-ピロリドン溶剤を加え、混合したものを銅箔上に塗布し、乾燥、加圧成型、加熱処理して負極を調製する。そして、本発明の高分子電解質支持体に10重量%のポリエチレンオキサイドで前記非水電解液を固定化した高分子電解質を充填させてコイン型リチウム二次電池(直径20mm、厚さ3.2mm)が作製できる。

【0045】

【実施例】次に実施例を示し、本発明の高分子電解質支持体について更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0046】実施例1

ポリエチレンとして、数平均分子量20000、密度0.964、融点134℃の高密度ポリエチレンを、吐出幅1000mm、吐出リップ開度2mmのTダイを使用して溶融押出した。吐出フィルムは、117℃の冷却ロールに導かれ、25℃の冷風が吹きつけられて冷却された後、20m/minで引取られた。得られたポリエチレンフィルムの膜厚は9.5μmであった。この未延伸ポリエチレンフィルムは、引取り方向を固定された状態で、120℃に60秒間熱処理した後、室温まで冷却した。熱処理された未延伸ポリエチレンフィルムの複屈折は、 35.5×10^{-3} 、弾性回復率は52%であった。

【0047】ポリプロピレンとして、数平均分子量70000、ベンタッド分率94.3%、結晶化温度112℃のポリプロピレンを、吐出幅1000mm、吐出リップ開度2mmのTダイを使用して溶融押出した。吐出フィルムは、80℃の冷却ロールに導かれ、25℃の冷風が吹きつけられて冷却された後、50m/minで引取られた。得られたポリプロピレン組成物フィルムの膜厚は13.1μmであった。この未延伸ポリプロピレンフィルムは、引取り方向を固定された状態で、135℃に60秒間熱処理した後、室温まで冷却した。熱処理された未延伸ポリプロピレンフィルムの複屈折は、 22.6×10^{-3} 、100%延伸時の弾性回復率は93%であった。

【0048】熱処理したポリエチレンフィルム及びポリプロピレンフィルムは、ポリエチレンを表面層に、ポリプロピレンを内層(中間層)に配した三層構成に積層された。積層は、三組のロールスタンドから該ポリエチレンフィルム及びポリプロピレンフィルムをそれぞれ巻出し速度6.5m/minで巻出し、加熱ロールに導き、温度120℃、線圧1.8kg/cmで熱圧着し、その

後同速度で50℃の冷却ロールに導いて巻き取った。巻取り速度は6.5m/min、巻出し張力は0.9kgであった。得られた未延伸積層フィルムの膜厚は31.8μmであった。

【0049】未延伸積層フィルムは、30℃に保持されたニップロール間で30%低温延伸された。この時のロール間は350mm、供給側のロール速度は2m/minであった。低温延伸した積層フィルムは、引続き123℃に加熱された熱風循環オープン中に導かれ、ロール周速差を利用してロール間で総延伸量250%になるまで高温延伸された後、123℃に加熱されたロールで25%緩和させて72秒間熱固定され、連続的に積層多孔質フィルム、すなわち高分子電解質支持体を得た。

【0050】得られた高分子電解質支持体の膜厚、空孔率、透気度、引張強度及び熱収縮率を表1に、高分子電解質支持体の表面層の極大孔径及び空孔率を表2示す。高分子電解質支持体の表面張力は47度であった。また、高分子電解質支持体の断面構造を図1に示す。さらに、高分子電解質支持体を厚み方向に60℃の温度で35kg/cm²の圧力を付与した際の膜厚の減少率及び透気度の増加率を表3に示す。上記評価の方法は以下に従って行った。

1) 空孔率、極大孔径

ユアサイオニクス社製 水銀ボロシメータを用いて測定した。試料を0.03~0.07g秤量してガラス製のセル中で真空とした後、水銀を圧入、充填する。充填の際の水銀圧及び圧入水銀量から極大孔径及び空孔率を求めた。

2) 透気度

JIS P8117に準じて測定した。測定装置としてB型ガーレーデンソメーター(東洋精機社製)を使用した。試料片を直径28.6mm、面積645mm²の円孔に締付ける。内筒重量567gにより、筒内の空気を試験円孔部から筒外へ通過させる。空気100ccが通過する時間を測定し、透気度(ガーレー値)とした。

3) 引張強度

ASTM D-822に準じて測定した。オリエンテック社製UTM-III-100型引張試験機を用いて、試料幅10mm、初期試料長(チャック間)50mm、引張速度50mm/minの条件で最大応力を測定した。

4) 熱収縮率

高分子電解質支持体の幅方向に対して初期長200mmで目盛りを記し、機械方向を拘束した状態で150℃に設定したオープン中で10分間静置して取出した後の寸法を測定した。熱収縮率は次の式(6)に従う。式

(6)の L_0 はオープンから取出した後のフィルム寸法を意味し、 L_1 は初期のフィルム寸法を意味する。

式(6)

$$\text{熱収縮率} = (L_1 - L_0) / L_1 \times 100$$

5) 面圧の付与による膜厚の減少率及び透気度の増加率

神藤金属製作所製NF-37圧縮成型機を用いて、高分子電解質支持体を厚み方向に60℃、35kg/cm²の圧力を付与した。試料は50×50mmに切り取ったものを4枚重ねあわせ、60秒間予熱した後、5秒間面圧を付与し、直ちに冷却した。冷却後10分間放置した高分子電解質支持体の膜厚及び透気度を測定し、次の式(7)及び(8)に従って膜厚の減少率及び透気度の増加率を算出した。式(7)でD₁、D₂は面圧を付与する前及び後の膜厚をあらわし、式(8)のS₁、S₂は面圧を付与する前及び後の透気度をあらわす。

式(7)

$$\text{膜厚減少率} = (D_1 - D_2) / D_1 \times 100$$

式(8)

$$\text{透気度増加率} = (S_2 - S_1) / S_1 \times 100$$

【0051】実施例2

ポリエチレンとして、数平均分子量20000、密度0.964、融点134℃の高密度ポリエチレンを、吐出幅1000mm、吐出リップ開度2mmのTダイを使用して熔融押出した。吐出フィルムは、114℃の冷却ロールに導かれ、25℃の冷風が吹きつけられて冷却された後、20m/minで引取られた。得られたポリエチレンフィルムの膜厚は8μmであった。この未延伸ポリエチレンフィルムは、引取り方向を固定された状態で、120℃に60秒間熱処理した後、室温まで冷却した。熱処理された未延伸ポリエチレンフィルムの複屈折は、 3.5×10^{-3} 、弾性回復率は42%であった。

【0052】ポリプロピレンとして、数平均分子量70000、ペンタッド分率94.3%、結晶化温度112℃のポリプロピレンを、吐出幅1000mm、吐出リップ開度2mmのTダイを使用して熔融押出した。吐出フィルムは、90℃の冷却ロールに導かれ、25℃の冷風が吹きつけられて冷却された後、50m/minで引取られた。得られたポリプロピレン組成物フィルムの膜厚は10.8μmであった。この未延伸ポリプロピレンフィルムは、引取り方向を固定された状態で、135℃に60秒間熱処理した後、室温まで冷却した。熱処理された未延伸ポリプロピレンフィルムの複屈折は、 2.2×10^{-3} 、100%延伸時の弾性回復率は92%であった。

【0053】熱処理したポリエチレンフィルム及びポリ*40

	実施例1	実施例2
膜厚(μm)	25.2	24.8
空孔率(%)	57	43
透気度(秒/100c)	160	550
引張強度(kg/mm ²)	15.6	13.3
熱収縮率(%)	8	3

【0057】

*プロピレンフィルムは、ポリプロピレンを表面層に、ポリエチレンを内層(中間層)に配した三層構成に積層された。積層は、三組のロールスタンドから該ポリプロピレンフィルム及びポリエチレンフィルムをそれぞれ巻出し速度6.5m/minで巻出し、加熱ロールに導き、温度120℃、線圧1.8kg/cmで熱圧着し、その後同速度で50℃の冷却ロールに導いて巻き取った。巻取り速度は6.5m/min、巻出し張力は0.9kgであった。得られた未延伸積層フィルムの膜厚は28.8μmであった。

【0054】未延伸積層フィルムは、30℃に保持されたニップロール間で25%低温延伸された。この時のロール間は350mm、供給側のロール速度は2m/minであった。低温延伸した積層フィルムは、引続き124℃に加熱された熱風循環オープン中に導かれ、ロール周速差を利用してロール間で総延伸量180%になるまで高温延伸された後、124℃に加熱されたロールで30%緩和させて72秒間熱固定され、連続的に積層多孔質フィルム、すなわち高分子電解質支持体を得た。得られた高分子電解質支持体の膜厚、空孔率、透気度、引張強度及び熱収縮率を表1に、高分子電解質支持体の表面層の極大孔径及び空孔率を表2示す。高分子電解質支持体の表面張力は62度であった。さらに、高分子電解質支持体を厚み方向に60℃の温度で35kg/cm²の圧力を付与した際の膜厚の減少率及び透気度の増加率を表3に示す。

【0055】

【発明の効果】本発明によると、フィルム厚み方向に直線的に延びる孔構造を有する、換言すれば電池内に組込んだ際にリチウムイオンの電極間移動行程の短い多孔質フィルムを積層することで、高分子電解質を充填して電解質フィルムを形成した際に高いイオン導電性を有し且つ機械的強度に優れる高分子電解質支持体を得られた。本発明の高分子電解質支持体を用いることによって、機械的強度が高く且つ電池異常時の熱収縮率の小さい安全性に優れる高分子電解質フィルム及びそれを用いたリチウムポリマー電池を提供することができる。

【0056】

【表1】

【表2】

	実施例1	実施例2
表面層の極大孔径 (μm)	0.32	0.12
表面層の空孔率 (%)	62	42

【0058】

* * 【表3】

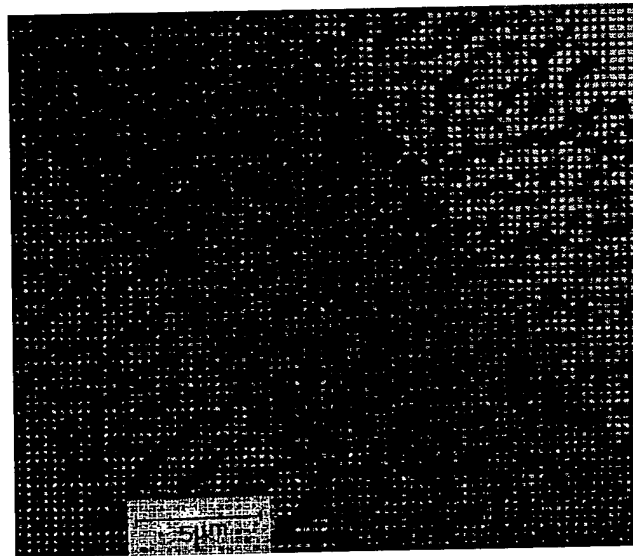
	実施例1	実施例2
膜厚の減少率 (%)	3	0
透気度の増加率 (%)	2.5	1.5

【図面の簡単な説明】

※す図面に代わる写真図である。

【図1】 本発明の高分子電解質支持体の断面構造を示す※

【図1】



フロントページの続き

F ターム(参考) 5H029 AJ00 AJ11 AJ12 AK03 AK04
 AK05 AL03 AL06 AL07 AL08
 AL12 AM01 AM02 AM03 AM04
 AM05 AM07 AM16 BJ03 BJ04
 DJ04 DJ12 DJ13 DJ14 EJ12
 HJ00 HJ04 HJ06 HJ09 HJ14
 HJ15